

HIGH POLYMER SOLID ELECTROLYTE, AND ITS MANUFACTURE, AND PHOTO-ELECTRIC TRANSFER ELEMENT USING IT

Patent number: JP8236165
Publication date: 1996-09-13
Inventor: MATSUMOTO MASAMITSU
Applicant: ISHIHARA SANGYO KAISHA
Classification:
- international: H01M14/00
- european: H01G9/20B2
Application number: JP19950135947 19950508
Priority number(s): JP19950135947 19950508; JP19940339452 19941229

Abstract of JP8236165

PURPOSE: To get a high polymer solid electrolyte having anion conductivity by having crossing structure of high polymer compounds shown by the specified formula and oxidation-reduction couples consisting of iodine and iodine compounds for its main constituent components. **CONSTITUTION:** A high polymer electrolyte is obtained by polymerizing crosslinking high polymer monomers (hexaethylene glycol methacrylic acid ester or the like) shown by general formula (R<1> , R<2> , and R<3> are low-grade alkyl groups where the numbers of hydrogen atoms or carbons are 1 or over, m is integer of 1 or over, n is integer of 1 or over, and n/m is 0-5), under existence of iodic compounds (K1 or the like) or bromic compounds (LiBr or the like). A high polymer solid electrolyte is manufactured by making this high polymer solid electrolyte absorb iodine or bromine. A photo-electric transfer element large in mechanical strength and high in long-term stability and reliability can be obtained using this high polymer solid electrolyte.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-236165

(43) 公開日 平成8年(1996)9月13日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 14/00

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 14/00

技術表示箇所

P

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-135947

(22) 出願日 平成7年(1995)5月8日

(31) 優先権主張番号 特願平6-339452

(32) 優先日 平6(1994)12月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000354

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

(72) 発明者 松本 雅光

滋賀県草津市西渋川二丁目3番1号 石原

産業株式会社中央研究所内

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質およびその製造方法ならびにそれを用いた光電変換素子

(57) 【要約】

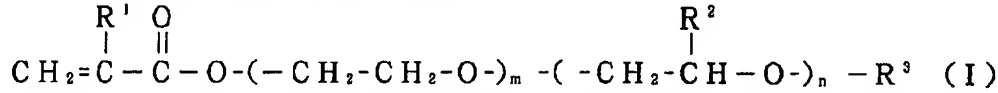
【目的】 陰イオン伝導性を有する高分子固体電解質およびその製造方法ならびにそれを用いた光電変換素子を提供する。

【効果】 本発明は、架橋構造を有する高分子化合物と、ヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物の組合せからなる酸化還元対を主たる構成成分とする高分子固体電解質であって、優れた陰イオン伝導性を有し、かつ優れた機械的強度を有するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋構造を有する高分子化合物と、ヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物の組合せからなる酸化還元対とを主たる構成成分とすることを特徴とする高分子固体電解質。

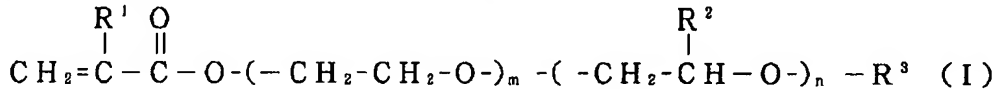
【請求項2】 ヨウ素および／またはヨウ素化合物ある*



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基、 m は1以上の整数であり、 n は0以上の整数であって、 n/m は0～5の範囲である。)

で表される架橋性高分子モノマーを重合してなる高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の高分子固体電解質。

【請求項4】 ヨウ素化合物あるいは臭素化合物の存在下、架橋性高分子モノマーを重合させて、高分子固体電*



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基、 m は1以上の整数であり、 n は0以上の整数であって、 n/m は0～5の範囲である。)

で表される化合物であることを特徴とする請求項4に記載の高分子固体電解質の製造方法。

【請求項6】 請求項1ないし3のいずれかひとつに記載の高分子固体電解質を用いてなることを特徴とする光電変換素子。

【請求項7】 請求項6に記載の光電変換素子を用いてなることを特徴とする太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、陰イオン伝導性を有する高分子固体電解質およびその製造方法ならびにそれを用いた光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム電池などの電解質を用いたデバイスの信頼性の向上、軽量化などを目的として、固体電解質が研究されている。従来より研究されている固体電解質として、高分子固体電解質が挙げられる。これは、ポリエチレンオキサイド、ポリフォスファゼンなど、主鎖もしくは側鎖にポリオキシエチレン構造を有する高分子化合物の高分子中にアルカリ金属塩を溶解させたものが主に研究されており、特開平5-25353 などに見られるように、架橋構造を導入することで、機械的強度や、安定性を改善させようとした試みも行われている。また高

* いは臭素および／または臭素化合物を溶解することが出来る物質を含有してなることを特徴とする請求項1に記載の高分子固体電解質。

【請求項3】 架橋構造を有する高分子化合物が一般式(I)；

【化1】

※解質を得、次いで前記の高分子固体電解質に、ヨウ素あるいは臭素を吸収させることを特徴とする高分子固体電解質の製造方法。

【請求項5】 架橋性高分子モノマーが一般式(I)；
【化2】

分子固体電解質中に酸化還元物質を導入したものととして、特開平5-295058等が挙げられるが、この場合でもイオン伝導は酸化還元物質ではなくリチウムなどの陽イオンにより行われている。

【0003】 これらのリチウムイオンなどの陽イオンがイオン伝導を行う高分子固体電解質は、主としてリチウム電池などに応用する目的で開発がなされている。リチウム電池においては、伝導に用いられるイオンは、活性電極から継続的に供給される。ところが湿式太陽電池などへの応用を考えたとき、活性電極からのイオン供給は期待できないため、系内にあるイオンが移動した後はもはや伝導性を示すことが出来ない。つまりこれまでの高分子固体電解質は、イオンが活性電極より連続的に供給される場合には、直流電流を継続して流すことが出来るが、イオンの供給がない用途に用いようとすると、直流電流を継続して流すことが出来ない。

【0004】 此処でヨウ素-ヨウ素化合物酸化還元対のように、酸化体物質がイオン輸送により電荷を受け渡すだけでなく、電荷を受け渡した後は還元体物質として系内を拡散し再び電荷輸送に関与できる陰イオンを輸送することが必要とされる。

【0005】

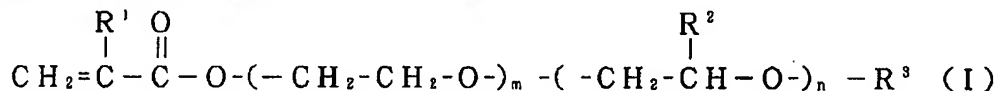
【課題を解決するための手段】 本発明者は、充分な陰イ

3

オン伝導性を有し、かつ優れた機械的強度を有する高分子固体電解質を得るべく研究を行った結果、(1) 高分子化合物として架橋構造を有する高分子化合物を用い、しかも酸化還元対としてヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物を用いることにより所望の高分子固体電解質が得られること、(2) 前記の高分子固体電解質を製造する方法としては、ヨウ素化合物あるいは臭素化合物の存在下、架橋性高分子モノマーを重合させ、次いでヨウ素あるいは臭素を吸収させる方法が望ましいこと、(3) 本発明の高分子固体電解質は、太陽電池などの光電変換素子に応用するために有用であることを見だして本発明を完成した。すなわち、本発明は充分な陰イオン伝導性を有し、かつ優れた機械的強度を有する高分子固体電解質を提供することにある。また本発明は、前記の高分子固体電解質を簡便かつ容易に製造する方法を提供することにある。さらに本発明は、液漏れなどの心配が無く、長期安定性に優れた光電変換素子を提供することにある。

【0006】本発明は、架橋構造を有する高分子化合物と、ヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物の組合わせからなる酸化還元対とを主たる構成成分とする高分子固体電解質に関する。

【0007】本発明において、架橋構造を有する高分子化合物とは、主鎖もしくは側鎖にポリオキシエチレン構*



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基、

m は1以上の整数であり、 n は0以上の整数であって、 n/m は0～5の範囲である。)

で表される架橋性高分子モノマーを重合して得られる架橋構造を有する高分子化合物が、イオン伝導性が良好なため好ましい。

【0008】本発明でいう酸化還元対とは、可逆的酸化還元反応を行う一対の化合物で、酸化体・還元体を独立に系内に添加したとき、速やかに電気化学的平衡に達するような物質を意味し、例えば I_2 と LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 CaI_2 等の金属ヨウ化物、あるいは I_2 とアルキルアンモニウムヨウダイド、ピリジニウムヨウダイドなど4級アンモニウム化合物のヨウ素塩又はそれらを側鎖に持つ高分子化合物等の組み合わせにより構成されるヨウ素-ヨウ素化合物からなる物質、あるいは、 Br_2 と LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 CsBr 、 CaBr_2 等の金属臭化物、あるいは、 Br_2 とアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイドなどの4級アンモニウム化合物の臭素塩またはそれらを側鎖に持つ高分子化合物等の組み合わせにより構成される臭素-臭素化合物が好ましい。

4

*造を有する高分子化合物であって、高分子全体が架橋によりネットワークを構成しているものである。架橋構造の無い高分子化合物では、分子内にアルカリ金属塩のような吸水性に富んだ分子があると、空気中の水分を吸収し高分子全体が機械的強度を失う。また、イオン伝導性を向上させる目的で、有機溶媒を可塑剤として導入したときも同様に機械的強度を失う。これに対して、架橋構造を有する高分子化合物は、いわゆるゲル状の化合物で、分子内に水分子や、有機溶媒のような可塑剤があるときにも、これらをネットワークの中に閉じこめる効果があり、機械的強度に優れている。高分子化合物に架橋構造を持たせるためには、グリセリン、アルキルジアクリレート等の多官能性基を有する架橋剤を用いるのが一般的であるが、側鎖にポリオキシエチレン構造を有する高分子化合物においては、適当な重合条件を選ぶことにより、なんら架橋剤を用いることなく架橋構造を有する高分子化合物を製造することが出来る。主鎖としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリフォスファゼン、ポリシラン等の高分子化合物を用いることが出来るが、これらに限定されるものではない。特に本発明では、一般式(I)；

【化3】



【0009】また、酸化還元対の混合割合は、混合する高分子化合物への溶解度を限度として任意に選択することが出来る。一般に混合量が多いほど高いイオン伝導度を示す高分子固体電解質を得ることが出来るが、混合量が多すぎると、電解質塩による高分子ネットワークの疑似架橋現象が起こり、かえって伝導度が低下する場合がある。また、酸化還元対の平衡電位が問題になる場合は、必要な平衡電位が得られるよう混合量を調整することができる。

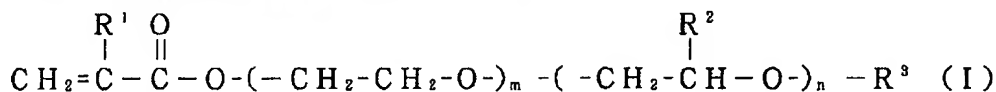
【0010】本発明においては、高分子固体電解質中に酸化還元対を溶解することができる物質を存在させると、イオン易動度および有効キャリアー濃度が向上し、結果として優れた陰イオン伝導性を有する高分子固体電解質が得られるため好ましい。

【0011】本発明におけるヨウ素および/またはヨウ素化合物あるいは臭素および/または臭素化合物を溶解することが出来る物質とは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート化合物、ジ

オキサン等の環状エーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物、ジメチルスルフォキシド、スルフォラン等非プロトン極性物質、水等が挙げられるが、これらに限定される物ではない。また架橋構造を有する高分子化合物と、ヨウ素および/またはヨウ素化合物あるいは臭素および/または臭素化合物を溶解することが出来る物質の混合割合はその重量比において0~10倍の間で任意に設定できるが、0.5~4倍が好ましい。

【0012】本発明の高分子固体電解質を製造するには、ヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物の存在下、架橋性高分子モノマーを重合させる方法が考えられる。しかしながら、この方法では、ヨウ素あるいは臭素が重合禁止剤として働き、架橋性高分子モノマーの重合を阻害する場合がある。そこで本発明においては、ヨウ素化合物あるいは臭素化合物の存在下、架橋性高分子モノマーを重合させ高分子固体電解質を得、次いで、前記の高分子固体電解質にヨウ素あるいは臭素を吸収させて、あらかじめ混合したヨウ素化合物あるいは臭素化合物と酸化還元対を形成させる。ヨウ素あるいは臭素を吸収させる方法としては、高分子固体電解質をヨウ素あるいは臭素と共に密閉容器中に置く方法が、簡便で好ましい方法である。

【0013】本発明において、架橋性高分子モノマーの*



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基、 m は1以上の整数であり、 n は0以上の整数であって、 n/m は0~5の範囲である。)

で表される架橋性高分子モノマーの少なくとも一種を重合させて、架橋構造を有する高分子化合物とするのが良好なイオン伝導性を示すため好ましい。

【0016】さらにヨウ素および/またはヨウ素化合物あるいは臭素および/または臭素化合物を溶解することができる物質を用いる場合には、ヨウ素化合物あるいは臭素化合物と架橋性高分子モノマーを含む混合物中に、ヨウ素および/またはヨウ素化合物あるいは臭素および/または臭素化合物を溶解することが出来る物質を存在させ、その後重合する方法が望ましい。

【0017】次に本発明は、前記の高分子固体電解質を電解質溶液の代わりに用いてなる光電変換素子に関す

*重合法としては、加熱重合法、光重合法、電気化学的重合法、電子線重合法などが挙げられ、任意に選択することが出来るが、特に加熱重合法、光重合法が簡便で好ましい方法である。また架橋性高分子モノマーを重合する際、適当な重合開始剤を存在させても良い。一般に高分子化合物の重合に際して、溶媒存在下、攪拌しながら重合する方法が採られるが、本発明の高分子化合物の重合に際しては、反応媒体としての溶媒は必要ではなく、重合反応中の攪拌も不要である。重合に際して溶媒を必要としないため、重合後、溶媒の乾燥、除去を必要としない。

【0014】本発明の高分子固体電解質は、架橋性高分子モノマーとヨウ素化合物あるいは臭素化合物、さらに必要に応じてヨウ素および/またはヨウ素化合物あるいは臭素および/または臭素化合物を溶解することができる物質の混合物を、その用途に応じて、必要とする場所で必要とする形状で重合させることができる。例えば、光電変換素子に应用する場合には、光電変換素子を構成する電極上で直接重合し、電極との複合体を形成すること出来る。また、電極材料が多孔質体などの場合、あらかじめ重合した高分子固体電解質化合物をキャストする方法では、高分子固体電解質化合物の高さのために、多孔質体の細孔内に十分浸透できない場合があるが、本方法によれば、嵩の低いモノマーを多孔質体の細孔内に十分浸透させた後重合することで、優れた電氣的接続を確保することが出来る。

【0015】また本発明において、架橋性高分子モノマーとしては、一般式(I)；

【化4】

る。

【0018】本発明において光電変換素子とは、電極間の電気化学反応を利用して、光エネルギーを電気エネルギーに変換する素子である。この光電変換素子に光を照射すると、一方の電極で電子が発生し、電極間に設けられた電線を通して対電極に移動する。対電極に移動した電子は、本発明の高分子固体電解質中の酸化還元対を還元する。還元された酸化還元対は、高分子固体電解質中を陰イオンとして移動して、もとの電極に戻り自らは酸化体に戻ることで、電子をもう一方の電極に戻す。このようにして、本発明の光電変換素子は、光エネルギーを電気エネルギーに変換できる素子である。

【0019】光電変換素子に本発明の高分子固体電解質を用いると、優れた陰イオン伝導性を有しかつ優れた機械的強度を有するものであるため、電解質溶液を用いた場合と同様に良好な変換効率を有する光電変換素子を得ることが出来る。さらに、電解質が固体であるため、液漏れなどの心配が無く長期安定性が向上する。本発明の高分子固体電解質を電極上に備えるには、電極上で重合して高分子固体電解質を得る方法、あるいは、予め重合して得た高分子固体電解質を電極に塗布する方法などを採用することが出来る。本発明では、前記の電極上で重合する方法が好ましい。このようにして高分子固体電解質を電極に備えた後、対電極を備えて、本発明の光電変換素子を得ることが出来る。

【0020】

【実施例】さらに本発明を実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

架橋性高分子モノマーとしてヘキサエチレングリコールメタクリル酸エステル（日本油脂化学社製 プレンマーPE350）1gと、酸化還元対を溶解することが出来る物質としてエチレングリコール1gと、重合開始剤として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（日本チバガイギー社製 ダロキュア1173）20mgを含有した混合溶液にヨウ化カリウム100mgを溶解して、10分間窒素ガスをバブリングして溶存酸素を追い出した後、テフロン板とスパーサー、導電性ガラス電極からなる重合セル中に導入し、紫外光照射により重合し均一なゲルを得た。テフロン板を取り除いた後セルをヨウ素雰囲気下に、30分間曝すことにより高分子内に酸化還元対を形成せしめた。重合セルにステンレス電極を圧着し伝導度測定セルを作成した。交流インピーダンス法によりイオン伝導度を測定したところ40℃において $5.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0021】実施例2

実施例1において、ヨウ化カリウムに代えて、ヨウ化リチウムを用いること以外は、実施例1と同様に処理して、本発明の高分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質にステンレス電極を圧着し伝導度測定セルを作成し交流インピーダンス法によりイオン伝導度を測定したところ40℃において $4.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0022】実施例3

実施例1において、エチレングリコールに代えて、プロピオニトリルを用いること以外は、実施例1と同様に処理して、本発明の高分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質にステンレス電極を圧着し伝導度測定セルを作成し、交流インピーダンス法によりイオン伝導度を測定したところ、40℃において $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0023】実施例4

架橋性高分子モノマーとして、ヘキサエチレングリコールメタクリル酸エステル（日本油脂化学社製 プレンマーPE350）1gと、酸化還元対を溶解することが出来る物質として、エチレングリコール1gと、重合開始剤として、アゾビスイソプロピロニトリル4mgを含有した混合溶液にヨウ化リチウム500mgを溶解して、10分間窒素ガスをバブリングして溶存酸素を追い出した後、テフロン板とスパーサー、導電性ガラス電極からなる重合セル中に導入し、窒素雰囲気下80℃で3時間加熱することにより重合し均一なゲルを得た。テフロン板を取り除いた後セルをヨウ素雰囲気下に、30分間曝すことにより本発明の高分子固体電解質を得た。この高分子固体電解質にステンレス電極を圧着し伝導度測定セルを作成して、交流インピーダンス法によりイオン伝導度を測定したところ40℃において $1.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であった。

【0024】実施例5

架橋性高分子モノマーとして、ヘキサエチレングリコールメタクリル酸エステル（日本油脂化学社製 プレンマーPE350）1gと、酸化還元対を溶解することが出来る物質として、エチレングリコール1gと、重合開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（日本チバガイギー社製 ダロキュア1173）20mgを含有した混合溶液に、ヨウ化リチウム500mgを溶解し、光電変換素子電極上に塗布した。光電変換素子電極としては、透明導電性ガラスに酸化チタン（粒子径14~16nm）の懸濁液を塗布し、焼結する事により酸化チタン多孔性薄膜を形成したものをを用いた。この酸化チタン多孔性薄膜の膜厚は10μmであった。混合溶液を塗布した光電変換素子電極を減圧下に置くことで、酸化チタン多孔性薄膜中の気泡を除き混合溶液の浸透を促した後、紫外光照射により重合して架橋構造を有する高分子固体電解質の均一なゲルにより被覆された光電変換素子電極を得た。このようにして得られた、光電変換素子電極をヨウ素雰囲気下に、30分間曝して高分子化合物中にヨウ素を拡散させた後、対電極として透明導電性ガラスを圧着し、ついで側面を樹脂で封止した後リード線を取り付けて本発明の光電変換素子を得た。1000W/m²の光を照射して、電流の光応答性を測定した。本発明の光電変換素子は、全測定時間中安定して一定の電流を発生し続けた。このことから、本発明の高分子固体電解質は、直流電流を継続して流すことがわかった。

【0025】実施例6

実施例5において、エチレングリコールに代えて、プロピオニトリルを用いること以外は、実施例5と同様に処理して、本発明の光電変換素子を得た。この光電変換素子の電流の光応答性を、実施例5と同様に、測定した結果、本発明の光電変換素子は、全測定時間中安定して一

定の電流を発生し続けることがわかった。このことから、本発明の高分子固体電解質は、直流電流を継続して流すことがわかった。

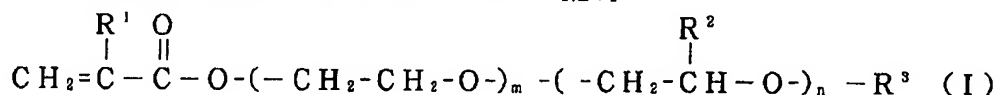
【0026】以上の実施例の結果から、本発明の高分子固体電解質は、十分なイオン伝導性を有し、かつ、直流電流を継続して流す事が出来ることがわかった。また、本発明の光電変換素子は簡便に作成することができ、かつ、液漏れの心配がないなど有用なものであることがわかった。

【0027】比較例1

ヘキサエチレングリコールメタクリル酸エステル（日本油脂化学社製 プレンマーPE350）1g、エチレングリコール1g、光重合開始剤ダロキユア20mgの混合溶液に、ヨウ化リチウム100mgとヨウ素10mgを溶解し10分間窒素ガスをバブリングして、溶存酸素を追い出した後、テフロン板とスペーサー、導電性ガラス電極からなる重合セル中に導入し、紫外光照射により重合を試みたが、重合は進行しなかった。さらに光重合開始剤の混合量を増やして試みたが、重合が進行したときにはヨウ素の吸収が消失した。これはヨウ素がラジカル重合禁止剤として働き、反応によりヨウ素が消費され、酸化還元対が消失したことを意味するもので、本発明の高分子固体電解質は得られなかった。

【0028】比較例2

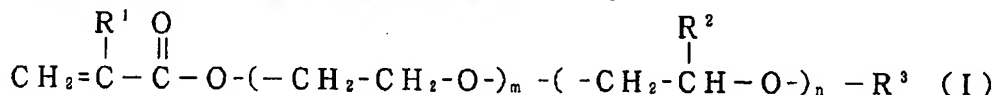
実施例5において、高分子化合物中にヨウ素を拡散させる事をしなかった以外は、実施例5と同様に処理して、*



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基、 m は1以上の整数であり、 n は0以上の整数であって、 n/m は0～5の範囲である。）

で表される架橋性高分子モノマーの少なくとも一種を重合させて、架橋構造を有する高分子化合物を用いることが挙げられる。

【0031】次に本発明は、前記の高分子固体電解質の製造方法であって、ヨウ素化合物あるいは臭素化合物の存在下、架橋性高分子モノマーを重合させ高分子固体電



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は水素原子あるいは炭素数1以上の低級アルキル基、 m は1以上の整数であり、 n は0以上の整数であって、 n/m は0～5の範囲である。）

で表される高分子モノマーを用いると、より優れた本発明の高分子固体電解質を製造できるため好ましい実施

*光電変換素子を得た。1000W/m²の光を照射して、電流の光応答性を測定した。この光電変換素子は、光照射した瞬間、一時的に電流を観測したが、速やかに減衰し電流を発生しなくなった。また、光照射を止めた瞬間、逆電流が観測された。このことから、酸化還元対を存在させない高分子固体電解質は、直流電流を継続して流すことが出来ないことがわかった。

【0029】

【発明の効果】本発明は、架橋構造を有する高分子化合物と、ヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物の組合わせからなる酸化還元対とを主たる構成成分とする高分子固体電解質であって、優れた陰イオン伝導性を有し、かつ優れた機械的強度を有するものであるため、効率よく陰イオンを輸送することが必要な、光電変換素子に応用することが出来るものである。

【0030】また本発明は、架橋構造を有する高分子化合物と、ヨウ素とヨウ素化合物あるいは臭素と臭素化合物の組合わせからなる酸化還元対と前記のヨウ素および/またはヨウ素化合物あるいは臭素および/または臭素化合物を溶解することが出来る物質を主たる構成成分とする高分子固体電解質であって、イオン易動度および有効キャリアー濃度が向上し優れた陰イオン伝導性を有する高分子固体電解質が得られるため好ましい実施態様である。さらに好ましい実施態様として、架橋構造を有する高分子化合物が、一般式（I）；

【化5】

※解質を得、次いで、前記の高分子固体電解質にヨウ素あるいは臭素を吸収させることによって、本発明の高分子固体電解質を簡便かつ効率よく製造することが出来る。

【0032】さらに本発明は、前記の製造方法を用いる架橋性高分子モノマーとして、一般式（I）；

【化6】

態である。

【0033】次に本発明は、前記の高分子固体電解質を

11

用いてなることを特徴とする光電変換素子であって、電解質溶液を必要としないため、機械的強度が大きく、しかも、液漏れの心配が全くないため、長期安定性および信頼性の高い、太陽電池などの光電変換素子である。本発明の光電変換素子は、電解質溶液を用いた場合と同様に良好な光電変換効率を有するものであり、しかも電解

12

液を注入しこれを封止するという煩雑な工程を回避できるなど簡便かつ効率よく製造することが出来る。また本発明の光電変換素子は、電解液を使用しないため、素子設計上の制約が減少し、自由な形状の光電変換素子を製造できる。